Zur Kenntnis der Carminsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Februar 1912

von

Pierre Guillaume Weuringh

aus Fort de Kock (Sumatra).

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

1912.

Zur Kenntnis der Carminsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Februar 1912

von

Pierre Guillaume Weuringh

aus Fort de Kock (Sumatra).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

1912.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548303_0182

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Otto Dimroth, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Theoretischer Teil:

Historisches 7

Wissenschaftliche Erforschung der Carminsäure, Darstellung derselben 8

Abbauprodukte der Carminsäure 10

B. Experimenteller Teil:

Abkömmlinge des Carminazarins 23

Über eine neue Darstellung der Carminsäure 26

Über die Darstellung eines neuen Spaltungsstückes aus der Carminsäure 29

Derivate desselben 35

Theoretischer Teil.

Historisches.

Der Farbstoff der Cochenille ist schon seit vielen Jahrhunderten bekannt. Schon vor der Entdeckung Amerikas wurde der in der Cochenille enthaltene rote Farbstoff von den Eingeborenen Mexikos zum Färben verwandt. Diesbezügliche Berichte sind uns von Lopez de Gomara (1525) und Plumier (1692) überliefert. Trotzdem wufste man noch nicht einmal, ob der rote Farbstoff der Cochenille pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sei. Dem Holländer Ruuscher gebührt das Verdienst, die Herkunft des Farbstoffes aufgeklärt zu haben, denn er stellte in einem Bericht über eine Reise, die ihn 1729 nach Mexiko führte, fest, dafs der Farbstoff der Cochenille tierischen Ursprungs sei.

Über die hierher gehörigen Bezeichnungen sei folgendes vorausgeschickt. Unter Cochenille versteht man die eingetrockneten Weibchen einer Schildlausart (nämlich von Coccus cacti), welche auf verschiedenen, der Gattung Opuntia angehörigen Fackeldisteln leben, teils wild, teils in Plantagen gezüchtet. Die hauptsächlichsten Arten der Fackeldistel oder Nopalpflanze sind Opuntia decumana, Op. cactus, Op. tucca und Op. monacantha. Der von diesen Organismen erzeugte rote Farbstoff führt den Namen Carminsäure. Zur Gewinnung dieses besonders früher sehr geschätzten Farbstoffes werden die Tiere in Plantagen gezüchtet und kurz vor der Zeit des Eierlegens (weil dann der Farbstoffgehalt am gröfsten ist) durch Dampf oder trockene Hitze getötet. Nach dem Trocknen wird die so erhaltene Cochenille in Suronen oder Seronen (Säcke von ca. 80 kg Inhalt) verschickt. Heutzutage ist das Anwendungsgebiet der Carminsäure,

verglichen mit früher, sehr beschränkt, da der Farbstoff in vielen Fällen durch die synthetisch dargestellten Teerfarbstoffe (besonders der Azofarbstoffe) verdrängt worden ist.

Die Carminsäure ist ein Beizenfarbstoff und wird in der Färberei besonders wegen seines prachtvollen scharlachroten Tones benutzt. Dieses Tones wegen wurde die Carminsäure früher in grofsem Mafsstabe zum Färben verwendet, nachdem man im Jahre 1640 zufällig in Holland die Entdeckung gemacht hatte, dafs mit Zinnlösung präparierte Fasern durch Färben mit Carminsäurelösung (bzw. Cochenille-Extrakt) einen herrlichen scharlachroten Ton annehmen. Heute ist aber dieselbe Farbenpracht mit den künstlich darstellbaren Anilinfarben zu erhalten.

Aufserdem findet die Cochenille noch in Form von Carminfarben Verwendung.

Während bei dem vorher beschriebenen Anwendungsgebiet die Carminsäure als solche nicht isoliert wurde, findet hier eine, wenn auch sehr unvollkommene Isolierung der Carminsäure aus dem Cochenilleextrakt statt. Sie gründet sich auf der Beobachtung, dafs wässerige Carminsäurelösungen durch Zusatz gewisser Stoffe wie Alaun, Salpeter, Weinstein usw. den Farbstoff absetzen. Die auf diese Art erhaltenen, sehr unreinen Präparate führen den Namen Carminfarben und stellen salzartige Verbindungen der Carminsäure dar. So enthält das Handelscarmin (auch Nackarat genannt) nach Liebermann 3% Tonerde, ebensoviel Kalk und ca. 20% Eiweifsstoffe. Aus dem grofsen Gehalt an Eiweifsstoffen kann man ersehen, wie wenig diese Carminfarben als annähernd reine Carminsäure betrachtet werden können. Diese Carminfarben finden als Schminke, Aquarellfarbe usw. Verwendung.

Durch die Aufklärung der chemischen Konstitution dieses Farbstoffes darf man ferner erwarten, dafs die Carminsäure technisch von Interesse sein werde. Denn die Geschichte der Teerfarbenindustrie lehrt, dafs die Konstitutionsaufklärung guter Naturfarbstoffe (Alizarin, Indigo) die Technik dazu angespornt hat, Farbstoffe ähnlichen Baues in grofsen Mengen herzustellen.

Wissenschaftliche Erforschung der Carminsäure.

Die wissenschaftliche Erforschung des roten Farbstoffes der Cochenille ist naturgemäfs mit der Reindarstellung der Carminsäure verbunden und deshalb richten die ersten Forscher ihr Bestreben

auf diesen Gegenstand. Zum erstenmal geschah dieses im Jahre 1818, weshalb dieses Jahr als das Geburtsjahr der experimentellen Untersuchung der Carminsäure betrachtet werden muſs.

Pelletier und Caventon waren die ersten, welche den roten Farbstoff isolierten und einen diesbezüglichen Bericht in der französischen Akademie zur Vorlesung brachten. Wie weit ihre Analysen aber von der Wahrheit entfernt waren, geht daraus hervor, daſs sie Stickstoff als Bestandteil der Carminsäure angaben, ein Beweis, daſs ihr Präparat durch Eiweiſs verunreinigt war. Auf die Arbeiten dieser ersten Forscher soll hier nicht näher eingegangen werden, an dieser Stelle sollen nur diejenigen Arbeiten Erwähnung finden, durch die ein Fortschritt in der Aufklärung der Konstitution herbeigeführt wurde. Aus diesem Grunde können die Arbeiten von Preisser und Arppe übergangen werden, da sie wenig neues Material brachten.

Der erfolgreichste Forscher jener Zeit war ohne Zweifel Warren de la Rue. Diesem gelang es die Carminsäure rein darzustellen, seine Analyse gab ihr die Formel $C_{28}H_{14}O_{16}$, auch die Benennung des Cochenillefarbstoffes rührt von ihm her.

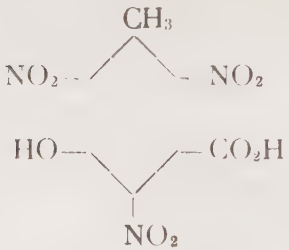
Die übliche Darstellung der Carminsäure rührt von Schunck und Marchlewski und mit einigen Abänderungen von v. Miller und Rohde her. Nach diesem langwierigen Verfahren fügt man zum wässerigen Cochenilleextrakt Blei-Acetat. Das ausfallende Bleisalz wird abfiltriert und mit Alkohol übergossen. Zu dieser Suspension fügt man die gerade nötige Menge Schwefelsäure. Die rohe Carminsäure löst sich leicht in Alkohol, woraus man sie durch Verdunsten des Alkohols bei möglichst niederer Temperatur wiedergewinnt. Der getrocknete Rückstand wird mit kaltem absolutem Alkohol verrieben, filtriert und aus dem Filtrat durch Benzol gefällt. Dieses wiederholt man noch einmal. Um sie gut kristallisiert zu erhalten, wird die Carminsäure unter Erwärmen in ihrem fünffachen Gewicht Wasser gelöst und dann das Vierfache ihres Gewichtes an Eisessig zugesetzt. Beim langsamen Verdunsten des Wassers über Schwefelsäure kristallisiert die Carminsäure aus, denn in Eisessig ist sie unlöslich.

Im folgenden wurde eine prinzipiell neue Art der Carminsäuredarstellung gefunden, wonach die Carminsäure aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure (bis die Lösung 40proz. ist) auskristallisiert.

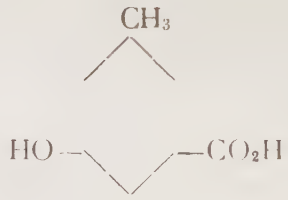
Abbauprodukte der Carminsäure.

Nachdem also das Ausgangsmaterial in genügend reiner Form vorlag, konnte man daran gehen, durch Abbaureaktionen über die chemische Konstitution der Carminsäure Aufschlufs zu erlangen.

Das erste einfachere Spaltungsstück wurde von Warren de la Rue im Jahre 1866 dargestellt. Es war dieses die Nitrococcussäure, welche man aus Carminsäure durch Erwärmen mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,37) erhält. Aus der Tatsache, dafs die Säure mit zwei einwertigen Metallatomen Salze bildet, stellten Liebermann[1]) und van Dorp in einer im Jahre 1872 veröffentlichten Untersuchung die Vermutung auf, dafs hier eine nitrierte Kresotinsäure vorliege. Diese Vermutung wurde zur Wahrheit als v. Kostanecki und Niementowsky[2]) die Konstitution dieses Spaltungsstückes aufklärten. Es zeigte sich, dafs eine Methylcarboxylpikrinsäure von folgender Formel vorliege:



Nitrococcussäure



Kresotinsäure $[C_8H_8O_3]$

Dieses wurde dadurch bewiesen, dafs man von der m-Oxy-m-Tolicylsäure ausging. Die Konstitution dieser Säure war durch Synthese sichergestellt. Das durch Nitrieren erhaltene Trinitroprodukt zeigte sich identisch mit der Nitrococcussäure.

Im Jahre 1875 veröffentlichten Will und Leymann ihre Resultate, die sie durch Einwirkung von Brom auf Carminsäure erhalten hatten. Durch Kochen von Carminsäure, in Eisessig gelöst, mit überschüssigem Brom, erhielten sie zwei Produkte. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich α-Bromcarmin aus von der Formel $C_{10}H_4Br_4O_3$, während im Filtrat ein zweites Einwirkungsprodukt,

1) Ann. chem. Pharm. 163, 97 (1872).
2) Ber. dtsch. chem. Ges. 18, I, 250 (1885).

das β-Bromcarmin von der Formel $C_{11}H_5Br_3O_4$, gelöst bleibt und durch Wasser ausgefällt werden kann.

Die Untersuchung des α-Bromcarmins ergab folgendes. Aus α-Bromcarmin erhält man durch kurzes Erhitzen mit Kalilauge α-Oxybromcarmin, $C_{10}H_6Br_2O_5 + H_2O$. Dieser letzte Körper ist eine Phenolcarbonsäure, was durch folgende Befunde bestätigt wird:

Man erhält aus ihm mit Chlorwasserstoff einen Methylester, der aber noch in Alkali löslich ist.

Mittels Methyljodid entsteht der Ätherester, welcher in Alkali unlöslich ist.

Durch Verseifen des Ätheresters wird das Methyl der Carboxylgruppe entfernt und man erhält eine Estersäure. Durch diese drei Befunde ist man also berechtigt, die Formel des α-Oxybromcarmins ($C_{10}H_6Br_2O_5$) in folgende empirische Formel umzuwandeln:

$$C_9H_4Br_2O_2\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}.$$

Die Konstitution des α-Bromcarmins wurde durch folgende Abbaureaktionen ermittelt:

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man aus dem α-Bromcarmin zwei Produkte. Das erste Produkt hat die empirische Zusammensetzung $C_9H_6Br_2O_4$. Über die Konstitution dieses Körpers stellen die Entdecker folgende Betrachtungen an. Die empirische Formel der Substanz ist gleich der einer Bibromcoccussäure (Coccussäure = Kresotinsäure) + Kohlenoxyd. Unter der wahrscheinlichen Annahme, dafs der Kern der Coccussäure auch in dieser Substanz enthalten ist und unter Berücksichtigung, dafs die Bromatome ihrem Verhalten nach jedenfalls Benzolwasserstoffatome ersetzen, kann für die vorliegende Substanz nur folgende Konstitution in Betracht kommen:

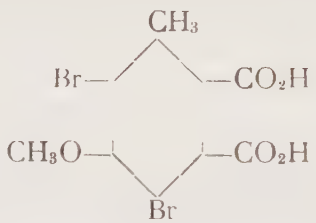
$$C_7H_5OBr_2.CO.CO_2H \quad \text{oder} \quad C_7H_4OBr_2\begin{matrix}CO_2H\\C<O\\H\end{matrix},$$

d. h. eine Bibromoxytoluylameisensäure oder eine Bibromoxymethylaldehydobenzoesäure.

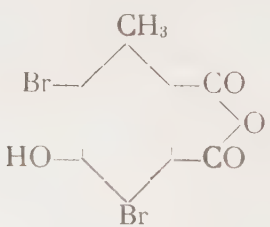
Diese Annahme wird durch das Verhalten des Körpers bei der Methylierung gestützt, wonach sich zwei Methylderivate gewinnen

lassen, von denen das eine noch alkalilöslich, das andere aber neutral ist.

Als zweites Produkt erhält man durch Oxydation mit Kaliumpermanganat einen in Wasser unlöslichen Körper von der Zusammensetzung $C_9H_4Br_2O_4$. Die Aufklärung der Konstitution dieses Körpers wurde durch folgende Versuchsresultate erzielt. Durch Kali- und Methyljodid erhält man aus ihm eine Trimethylverbindung $C_9H_3(CH_3)_3Br_2O_5$, welche durch Verseifen mit Alkali zwei Methylgruppen abgibt. Es resultiert eine zweibasische Säure, welche folglich folgende Konstitution besitzt: $C_7H_3(OCH_3)Br_2(CO_2H)_2$. Da die dritte Methylgruppe durch Alkali nicht abgespalten wird, kann sie nur in ätherartiger Bindung vorhanden sein. Da durch die Sicherstellung der Konstitution der Nitrococcussäure wenigstens ein Teil des Carminsäuremoleküls aufgeklärt ist, und da aller Wahrscheinlichkeit nach dieselbe Atomgruppierung auch in den Bromcarminen enthalten ist, kann für diesen Körper nur folgende Konstitution aufgestellt werden:



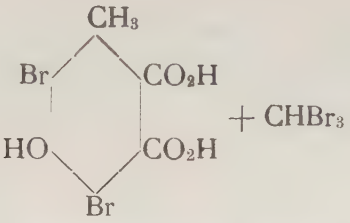
Für das ursprüngliche zweite Oxydationsprodukt kann dann nur noch folgende Gruppierung in Betracht kommen:



Diese Formel wird allen Versuchsergebnissen gerecht.

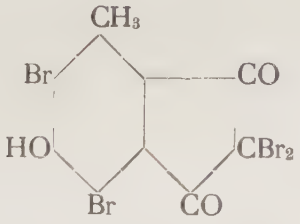
Will man nun aus diesen beiden Abbauprodukten des α-Bromcarmins einen Schlufs auf die Konstitution dieses Körpers selber

ziehen, so erscheint der Vorschlag von v. Miller und Rohde[3]) als sehr annehmbar. Diese Forscher geben dem α-Bromcarmin die Konstitution eines Hydrindons, indem sie nachweisen, dafs das Verhalten des α-Bromcarmins grofse Ähnlichkeit mit dem eines Hydrindons zeigt. Denn durch Spaltung mit Sodalösung erhielten sie folgende Säure, während sich nebenbei Bromoform entwickelte:



3.5-Di-Brom-6-methyl-4-oxyphtalsäure.

Hierauf gestützt geben sie dem α-Bromcarmin folgende Formel:



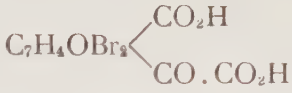
Denn diese Reaktion verläuft ganz ebenso wie die bereits von Zincke[4]) ausgeführte, der aus folgendem Diketon Phtalsäure und Bromoform erhielt:

3) Ber. dtsch. chem. Ges. 26, III, 2647 (1893).
4) Ber. dtsch chem. Ges. 20, 3227; 21, 2387.

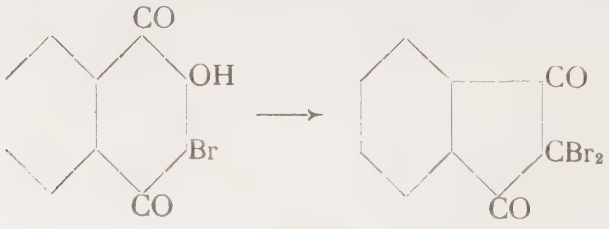
Es ist deshalb wegen der vollkommenen Analogie zwischen beiden Reaktionen die oben aufgestellte Konstitutionsformel des α-Bromcarmins sehr wahrscheinlich.

Um die Konstitution des β-Bromcarmins zu erforschen, griffen Will und Leymann auch hier zu dem Mittel der Oxydation.

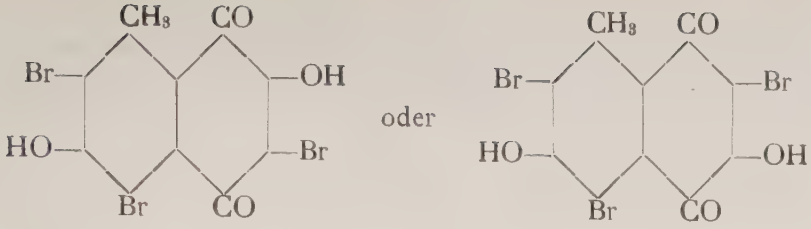
Dabei erhielten sie einerseits das Anhydrid der Dibrommethyloxyphtalsäure, also denselben Körper, der aus α-Bromcarmin durch Abbau erhalten wurde, andererseits erhielten sie eine Säure von folgender empirischen Formel: $C_{10}H_6Br_2O_6$. Da sich diese von der aus α-Bromcarmin erhaltenen Säure durch ein Mehr von CO_2 unterscheidet, geben die Entdecker ihr folgende Konstitution:



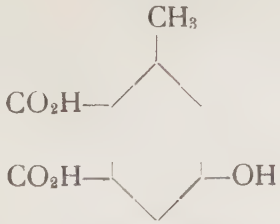
v. Miller und Rohde setzten auch beim β-Bromcarmin die Untersuchung von Will und Leymann fort. Zunächst zeigten sie, dafs es leicht gelingt, β-Bromcarmin in α-Bromcarmin überzuführen. Es wird bei dieser Reaktion ein Molekül Kohlensäure abgespalten. Trotzdem betrachten v. Miller und Rohde das β-Bromcarmin nicht als eine Carbonsäure, weil es sich nicht esterifizieren läfst. Zur Erklärung deuten sie auf den leichten Übergang hin, der durch Ringverengerung von Naphtochinon zu Indonderivaten führt. So geht z. B. folgendes Naphtochinonderivat leicht in ein Indonderivat über:



Es ist daher sehr plausibel, dafs im β-Bromcarmin ebenfalls ein Naphtochinonderivat vorliegt. Da die übrige Anordnung der Atome im β-Bromcarmin durch Abbau bekannt ist, kann mit Hilfe der oben erklärten Analogie für das β-Bromcarmin nur folgende Konstitution aufgestellt werden:



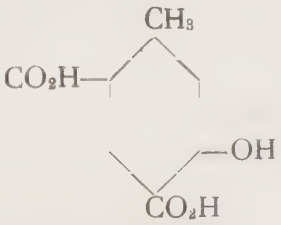
Im Jahre 1897 stellte Liebermann zwei neue Oxydationsprodukte aus der Carminsäure dar, indem er sie mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung oxydierte. Er erhielt so die Cochenillesäure und die α-Coccinsäure. Aus der Cochenillesäure erhielt Liebermann durch Brom und darauffolgende Reduktion die symmetrische Kresotinsäure, woraus hervorgeht, dafs auch hier die Spaltung des Carminsäuremoleküls in gleicher Weise wie früher erfolgte. Die Cochenillesäure ist eine Kresoltricarbonsäure, also eine 1-Kresotinsäure, die noch zwei Carboxylgruppen enthält. Über den Ort der beiden Carboxylgruppen geben folgende Untersuchungen Aufschlufs. Durch Erhitzen auf 160° erhält man aus der Cochenillesäure β-Coccinsäure, die folgende Konstitution besitzt:



β-Coccinsäure

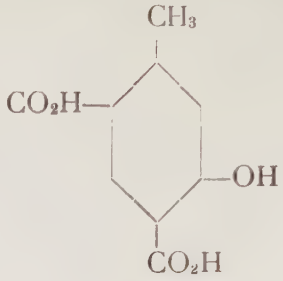
Sie färbt nicht mit Eisenchlorid, folglich sind OH und CO_2H in ihr nicht benachbart.

Erhitzt man die Cochenillesäure mit Wasser im Rohr auf 170°, so entsteht die α-Coccinsäure, von folgender Konstitution:



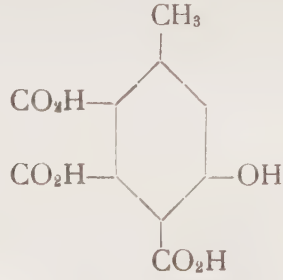
α-Coccinsäure

Diese Säure färbt mit $FeCl_3$, woraus folgt, dafs CO_2H und OH in ihr benachbart sind, aufserdem ist sie identisch mit der von Oppenheim[5]) und Pfaff entdeckten und aufgeklärten „Oxyuvitinsäure".



Oxyuvitinsäure

Aus diesen beiden Versuchen geht hervor, dafs der Cochenillesäure nur folgende Konstitution zukommen kann:



Cochenillesäure

Die weiteren Versuche bestätigen diese Formel.

Ruft man sich das jetzt vorliegende experimentelle Ergebnis noch einmal ins Gedächtnis zurück, so sieht man, dafs in den Bromcarminen der gröfste Atomkomplex aus dem Carminsäuremolekül herausgelöst wurde. Zugleich steht man aber vor der Frage, ob man das α- oder das β-Bromcarmin als zur Carminsäure gehörend betrachten will, mit anderen Worten ist die Carminsäure ein Naphtalin- oder ein Indonderivat.

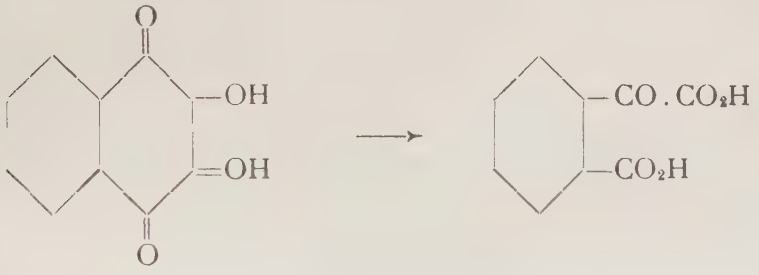
Liebermann befürwortete bisher eine Indonformel und in den Lehrbüchern über organische Farbstoffe wurde die Carminsäure bisher als Indonderivat behandelt.

---

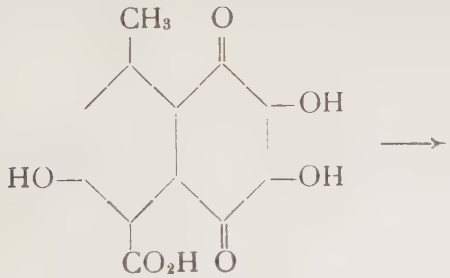
5) Oppenheim und Pfaff, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 7, 920.

Diese Frage wurde im Jahre 1909 zugunsten der Naphtalinformel entschieden, als es D i m r o t h gelang, aus der Carminsäure ein Naphtalinderivat zu erhalten. Da dieses Spaltungsstück grofse Ähnlichkeit mit dem Isonaphtazarin zeigte, erhielt es den Namen Carminazarin. Die Aufstellung der Konstitution dieses Körpers gründet sich auf Analogieschlüssen, welche aber so vollkommen sind, dafs an seiner Konstitution nicht gezweifelt werden kann.

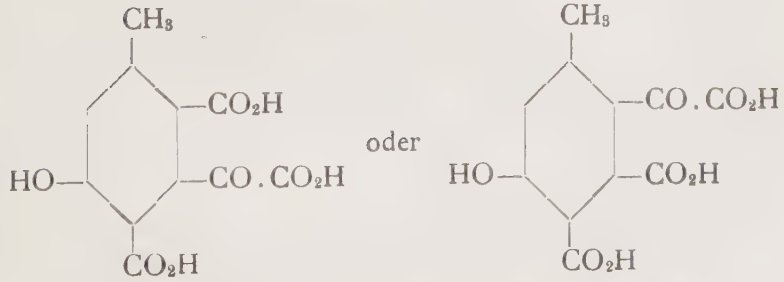
Zunächst zeigt das Carminazarin wie das Isonaphtazarin die Eigenschaft, in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff rasch entfärbt zu werden. Aus Isonaphtazarin bildet sich unter diesen Umständen Phenylglyoxyl-o-carbonsäure, ganz analog bildet sich aus Carminazarin Kresotinglyoxyl-dicarbonsäure.



Isonaphtazarin — Phenylglyoxyl-o-carbonsäure



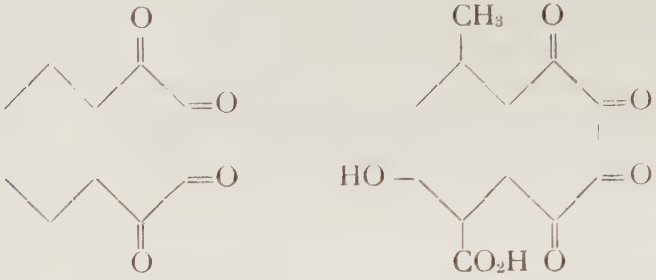
Carminazarin



Kresotinglyoxyl-dicarbonsäure

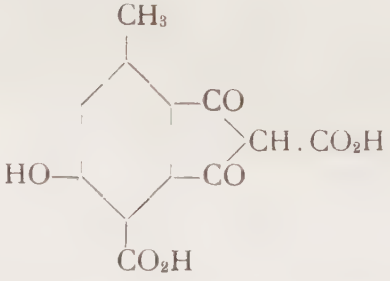
Ebenso wie sich Phenylglyoxylcarbonsäure durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Phtalsäure spaltet, zerfällt die Kresotinglyoxyldicarbonsäure in Kohlenoxyd in Cochenillesäure.

Das Isonaphtazarin geht durch Oxydation in ein Tetraketon über, dasselbe tut das Carminazarin:



Die Oxydationsprodukte zeigen ferner darin Übereinstimmung, dafs sie sich leicht in Isonaphtazarin bzw. Carminazarin zurückverwandeln.

Die einzige andere Möglichkeit der Formulierung des Carminazarin wäre die einer Carminon-dicarbonsäure:

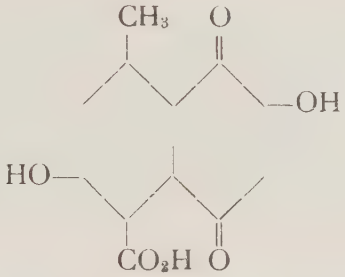


Diese Substanz müfste aber sofort Kohlensäure verlieren, wie dieses auch bei der analogen Diketohydrindoncarbonsäure der Fall ist, aufserdem spricht aber der Charakter als Farbstoff dagegen.

Durch die Darstellung des Carminazarins wurde also die Frage nach der Konstitution der Carminsäure zugunsten der Naphtalinformel entschieden.

Nach zahllosen vergeblichen Versuchen gelang es schliefslich ein neues Spaltungsstück aus der Carminsäure darzustellen. Dieses Spaltungsstück soll als „Oxydationssäure“ bezeichnet werden. Man

erhält dieses indem man konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd auf Carminsäure in natronalkalischer Lösung einwirken läfst. Die Mengenverhältnisse müssen so gewählt werden, dafs 3—4 Mol. Sauerstoff auf 1 Mol. Carminsäure treffen. Es steht deshalb der Carminsäure noch ziemlich nahe, jedenfalls ist sein Molekül gröfser, als die bisher aufgeklärten Spaltungsstücke, also des Naphtalins. Man erhält die Oxydationssäure in Form ihres Di-natriumsalzes verbunden mit 3 Mol. Wasser. Die dem Natriumsalz zugrunde liegende Säure ist nicht beständig, versucht man sie unter Zusatz von Säure in Freiheit zu setzen, so entwickelt sich lebhaft Kohlensäure und man erhält eine Substanz, für die sehr wahrscheinlich folgende Formel die richtige ist:

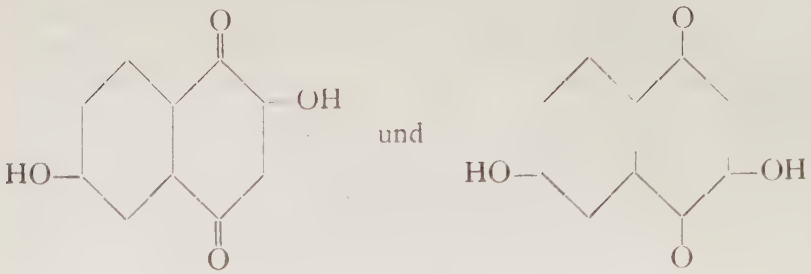


Bezeichnet man diese Substanz als Spaltungssäure, so liegt in ihr wiederum ein Naphtalinkern vor, was die von Dimroth gefundene Tatsache, dafs die Carminsäure ein Naphtalin- und kein Indonabkömmling ist, nochmals bestätigt. Im Gegensatz zum Carminazarin ist die alkalische Lösung (sie ist blutrot) beständig.

Es wurden folgende Abkömmlinge der Substanz dargestellt. Ein Mono-, ein Dikaliumsalz, der Ester und die Acetylverbindung des Esters. Unter Annahme, dafs in der Spaltungssäure wie in allen früheren Fällen der Atomkomplex der Cochenillesäure enthalten ist, kann man aus den Analysenresultaten der Derivate nur auf obige Konstitution schliefsen. Die Substanz reagiert auch mit Phenylhydrazin, die Hydrazone wurden aber nicht analysiert, da die Substanz sich durch ihren Farbstoffcharakter vollkommen als Chinon zu erkennen gibt. Die Stellung der beiden Hydroxylgruppen wurde aus folgender Analogie heraus präzisiert. Dimroth und Kerkovius[6]) haben zum Vergleiche mit Carminazarin, 2,6- und 2,7-Dioxynaph-

6) Diese Versuche werden später veröffentlicht.

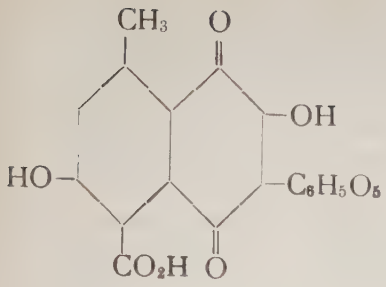
tochinon synthetisch dargestellt, also zwei Körper von folgender Konstitution:



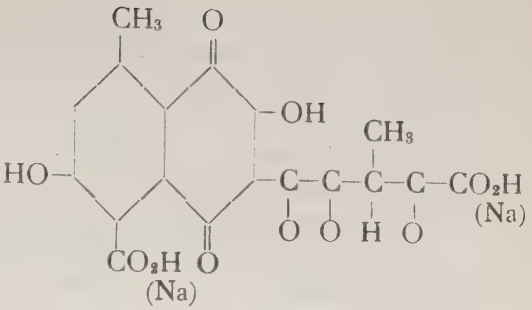
Diese beiden Dioxynaphtochinone sind durch Alkalifarbe und Farbe in konzentrierter Schwefelsäure sehr gut voneinander zu unterscheiden. Dabei zeigte nun die obige Spaltungssäure vollkommene Analogie mit dem 2,6-Dioxynaphtochinon. Da bekanntlich CH_3- und CO_2H-Gruppen auf die Farbe von keinem Einfluſs sind, folgt für die Spaltungssäure mit sehr groſser Wahrscheinlichkeit die obige Konstitution.

Sucht man sich nun aus diesen Tatsachen heraus ein Bild von der Konstitution des ursprünglichen Spaltungsstückes der Carminsäure, also der Oxydationssäure zu machen, so stöſst man bald auf groſse Schwierigkeiten. Die zunächst liegende Annahme, die Oxydationssäure als eine Carbonsäure der Spaltungssäure aufzufassen, läſst sich mit den Analysenresultaten gar nicht in Einklang bringen. Da die Oxydationssäure sich beim Trocknen zersetzte, wurde sie lufttrocken verbrannt. Es zeigte sich, daſs ihr folgende empirische Formel zukommt: $C_{18}Na_2H_{16}O_{11}$. Über Phosphorpentoxyd verlor die Substanz nach tagelangem Trocknen 3 Mol. H_2O. Mithin verbleibt für das Na-Salz selber die Formel: $C_{18}Na_2H_{10}O_{11}$ und für die ihm zugrunde liegende, in freiem Zustande nicht existenzfähige Säure: $C_{18}H_{12}O_{11}$.

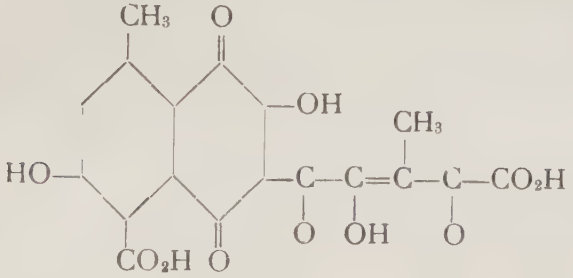
Die Spaltungssäure besitzt die Formel: $C_{12}H_8O_6$, folglich ist die Oxydationssäure um $C_6H_4O_5$ gröſser. Nach allem Vorhergesagten kann man nicht darüber zweifeln, daſs diese Gruppe in Form eines Restes am 3-Kohlenstoffatom des Chinonkernes haftet. Das Wasserstoffatom ist also durch die Gruppe $C_6H_5O_5$ ersetzt. Unter allem Vorbehalt möchte ich für die Oxydationssäure selber, bzw. für das Na-Salz derselben folgende Konstitutionsformel aufstellen:



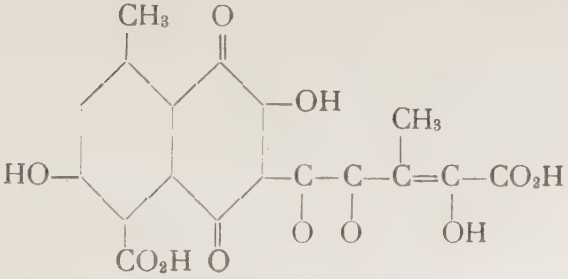
bzw.



oder in Enolform:



bzw.



Für die Möglichkeit einer solchen Konstitution sprechen folgende Gründe: Dimroth und Kerkovius[7]) haben Abkömmlinge des Coccinins dargestellt, aus deren Analysen sie als Anthrachinonderivate aufgefafst werden können. Auch die Farbreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure, der Umschlag auf Zusatz von Borsäure machen es recht wahrscheinlich, dafs in diesen Körpern Anthrachinonderivate vorliegen. Es mufs hinzugefügt werden, dafs die Analysen dieser Körper sämtlich die Annahme einer zweiten Methylgruppe im Anthrachinon fordern. Dieses steht in Übereinstimmung mit den Beobach-

7) Kerkovius, Dissertation, München 1912.

tungen früherer Forscher, nach denen der mit Zn-Staub aus Carminsäure erhaltene Kohlenwasserstoff ein Dimethylanthracen sein könne. Demnach müfste die Carminsäure ein Anthrachinonderivat sein. Unter Annahme dieser Erwägungen läfst sich für die Oxydationssäure die obige Konstitution aufstellen. Es ist dann die Seitenkette durch oxydative Aufspaltung des Anthrachinonringes entstanden.

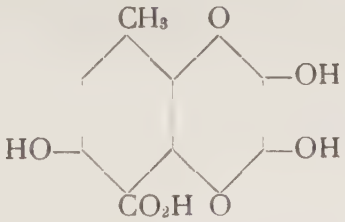
Dafs die Carminsäure sehr sauerstoffreich und infolgedessen gegen Oxydationsmittel äufserst empfindlich ist, ist bekannt. Aus diesem Grunde ist es so schwierig, wohlcharakterisierte gröfsere Spaltungsstücke zu fassen. Dieses erklärt aber auch der grofse Sauerstoffreichtum der Oxydationssäure. Durch das fernere Studium dieser Substanz wird sich vor allem klarstellen lassen, wo die zweite Methylgruppe haftet. Dafs sie nicht an dem dem Naphtalinkern benachbarten Kohlenstoffatom haftet, ist sehr wahrscheinlich, denn sonst wäre dieses bei der Hydrolyse nicht abgespalten worden. Am wahrscheinlichsten haftet die zweite Methylgruppe am Kohlenstoffatom 2 oder 3 des ursprünglichen Anthrachinonringes.

Bei einem Versuch, den in der Spaltungssäure haftenden Rest zu erlangen, wurde ein Öl erhalten, dessen Untersuchung noch aussteht.

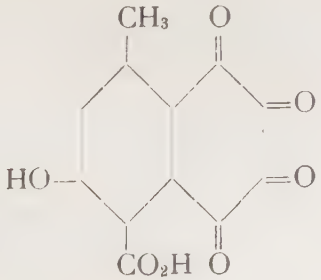
Experimenteller Teil.

Abkömmlinge des Carminazarins.

Der Anfang der ausgeführten experimentellen Untersuchung befafst sich mit der Heranschaffung von neuem Beweismaterial für die Konstitution des von O. Dimroth im Jahre 1909 entdeckten Carminazarins. Was das von Dimroth selbst aufgestellte Beweismaterial betrifft, so mufs in bezug darauf auf den theoretischen Teil dieser Arbeit verwiesen werden. Hier sollen lediglich die zwei Verbindungen erwähnt werden, deren Bildung sich aus der für Carminazarin aufgestellten Konstitution von selbst ergibt. Erteilt man letzterem die Konstitution:

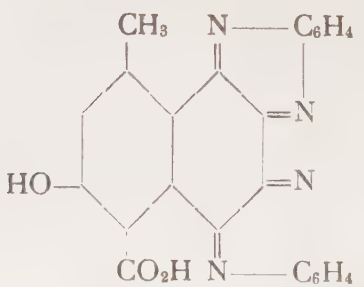


oder seinem durch Oxydation mit HNO_3 (dem Carminazarinchinon) entstandenen Tetraketon die Formel:



so muſs letzterer Körper mit zwei Molekülen o-Phenylendiamin zu einem Diphenazin zusammentreten. Dieser Körper bildet sich auch ohne Schwierigkeit. Löst man beide Komponenten in Alkohol (96proz.) und zwar derart, daſs auf ein Molekül Tetraketon zwei Moleküle o-Phenylendiamin treffen, so kristallisiert nach dem Zusammengieſsen der filtrierten Lösungen das Diphenazin aus. Da das Diphenazin im Sprit auſserordentlich schwer löslich ist, so müssen — zwecks Erhaltung eines schön kristallisierten Körpers — die Lösungen der Komponenten stark verdünnt sein. Am besten wendet man folgende quantitative Verhältnisse an.

0,6350 g Carminazarinchinon werden in 200 cm^3 Sprit gelöst, ferner werden 0,40 g o-Phenylendiamin in 200 cm^3 Sprit gelöst. Diese Gewichtsverhältnisse entsprechen einem Mol. Tetraketon und zwei Mol. o-Phenylendiamin. Die Lösungen werden filtriert und zusammengegossen. Über Nacht kristallisiert alsdann das Diphenazin aus. Man filtriert ab und wäscht mit Alkohol und Äther aus. Das verwendete Carminazarinchinon wurde nach Dimroths Vorschrift aus reinem Carminazarin gewonnen. Das o-Phenylendiamin war das bei Kahlbaum käufliche und wurde nicht weiter gereinigt. Das auskristallisierende Diphenazin ist sofort analysenrein. Es wurde im Hochvakuum der Quecksilberpumpe bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab scharf stimmende Zahlen. Die Konstitution des Körpers, die sich aus seiner Bildung von selbst ergibt, ist folgende:



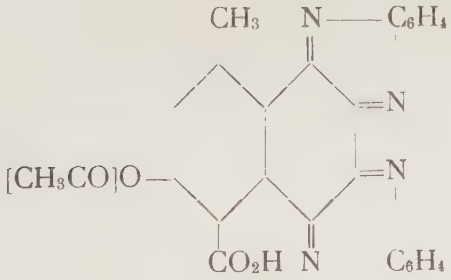
$C_{24}O_3H_{14}N_4$.

Verlangt:	70,91 % C	3,47 % H	13,80 % N.
Gefunden:	70,70 % C	3,54 % H	13,57 % N.

0,2187 g Substanz gaben: 0,5665 g CO_2, 0,0693 g H_2O.
0,2075 g Substanz gaben: 25,41 cm^3, T = 19°, b = 721,5 mm.

Eigenschaften des Kondensationsproduktes: In NaOH, KOH, NH_3 usw. ist der Körper schwer löslich, indem sich die betreffenden rotbraun gefärbten Salze bilden, beim Erwärmen lösen sie sich nur teilweise. In allen Lösungsmitteln ist der Körper fast ganz unlöslich. Die Farbe der Substanz ist gelbgrün.

Da der auf diesem Wege erhaltene Körper noch eine Hydroxylgruppe trägt, mufs diese durch die Acetylierung nachgewiesen werden können. Es wurde deshalb das Acetylderivat des Diphenazins des Carminazarinchinons dargestellt. Man erhält diesen Körper, indem man das Diphenazin mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat kocht. Es tritt sehr bald Lösung ein, man filtriert alsdann und läfst abkühlen. Darauf zersetzt man das Essigsäureanhydrid durch portionenweise Zugabe von wenig Wasser. Das auskristallisierende Acetylderivat ist sofort analysenrein. Die zuletzt auskristallisierenden Portionen dieses Körpers wurden in Form prächtiger Kristalle erhalten. Das auskristallisierte Produkt wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Konstitution der Substanz ist eindeutig, nämlich:



$C_{26}H_{16}O_4N_4$.

Es wurde nun eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, da diese genügt, um den Eintritt der Acetylgruppe nachzuweisen.

Die Theorie verlangt: 12,51 % N.

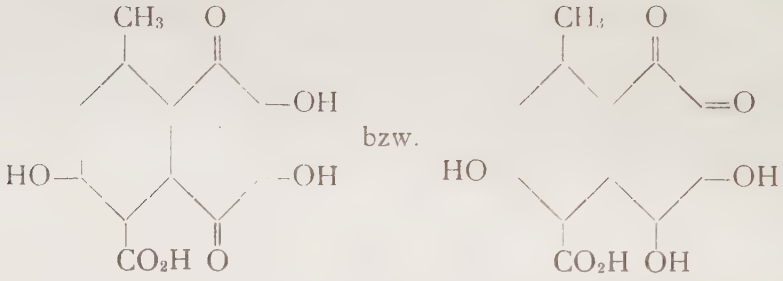
Gefunden wurde: 12,76 % N.

0,1867 g Substanz gaben: 21,58 cm^3 N, T = 18,2°, b = 716 mm.

Auch diese Substanz wurde für die Analyse im Hochvakuum der Quecksilberpumpe bei 100° getrocknet.

Eigenschaften des Acetylderivates: Die Farbe ist hellgelb, die Substanz kristallisiert sehr gut, unter dem Mikroskop zeigen sich grofse Rhomben. Mit Natronlauge bildet sich das rotbraun gefärbte Na-Salz, das sich auch beim Erwärmen nur wenig löst. Der Körper ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, aus sehr viel Eisessig kann er umkristallisiert werden.

Nachdem also die Bildung auch dieser Körper in völliger Übereinstimmung mit der von Dimroth für das Carminazarin aufgestellten Konstitution steht, wurde auf die Heranschaffung weiteren Beweismaterials verzichtet. Nach allem Vorliegenden kann an der Konstitution des Carminazarins, wenn man von der Diskussion einer β-Naphtochinonformel absieht, nicht mehr gezweifelt werden.



Es wurden noch einige Versuche unternommen, die den Zweck hatten, die Ausbeute an Carminazarin zu erhöhen, indem die Angaben von Dimroth variiert wurden, jedoch ohne Erfolg.

Über eine neue Darstellung von Carminsäure.

Diese Gewinnung der Carminsäure beruht auf der Tatsache, dafs eine wässerige Carminsäurelösung von bestimmter Konzentration nach Zusatz von konzentrierter H_2SO_4 (bis die Lösung 10volumprozentig geworden ist) die Carminsäure in Kristalle absetzt. Die quantitativen Verhältnisse sind folgende: Je 1 Kilo feingemahlene Cochenille wird dreimal mit je 10 Liter Wasser ausgesogen. Man verreibt die Cochenille gut mit dem Wasser und erhitzt durch Einleiten von Dampf. Wenn die Flüssigkeit annähernd 100° hat, ist das Umrühren der Cochenille nicht mehr nötig, durch den einströmenden

Dampf bleiben die Teilchen suspendiert. Man erhält ca. 1 Stunde bei dieser Temperatur und läfst dann erkalten. Nach kurzer Zeit hat sich die Cochenille sehr schön abgesetzt, so dafs man die überstehende Flüssigkeit abhebern kann. Die letzten Reste der roten Lösung dekantiert man. Die abgeheberte und dekantierte rote Lösung wird zur Klärung noch einmal durch gewöhnliches Filtrierpapier auf grofser Nutsche abgesaugt — welche Operation sehr schnell von statten geht —, worauf man den ersten Auszug (annähernd 10 St.) auf dem Dampfbad einengt. Einengen im Vakuum ist bei diesem Verfahren nicht nötig. Man dampft soweit ein, bis das Volumen nur noch 600 cm^3 beträgt und saugt dann wieder durch gewöhnliches Filtrierpapier auf grofser Nutsche von den ausgeschiedenen (coagulierten) Eiweifsstoffen ab. Dieses zweite Filtrieren nimmt etwas mehr Zeit in Anspruch, dauert aber höchstens einige Stunden. Öfteres Wechseln des Filters beschleunigt die Operation. Die so filtrierte, klare, fast schwarz aussehende, sehr konzentrierte Carminsäurelösung gieſst man am zweckmäfsigsten in einen Filtrierstutzen um, kühlt mit Eis und tropft unter guter Rührung 400 cm^3 konzentrierte H_2SO_4 zu. Wenn durch das Filtrieren etwas Carminsäurelösung verloren gegangen ist, füllt man die Lösung vor dem Zusatz der H_2SO_4 wieder auf 600 cm^3 auf. Nach dem Zusatz der konzentrierten H_2SO_4 ist die Lösung also 40 volumprozentig schwefelsauer und das Gesamtvolumen der Lösung beträgt alsdann ca. 1 Liter. Eine geringe Erwärmung (30^0—40^0) während des Zutropfens der H_2SO_4 schadet nicht, nur lokale Überhitzung ist zu vermeiden. Nach dem Zusatz der Schwefelsäure überlasse man das Ganze sich selbst. Spätestens nach 2—3 Tagen, oft aber auch über Nacht, ist die Carminsäure ausgefällt, oft gesteht die ganze Lösung zu einem Brei von kristallisierter Carminsäure. Längeres Stehenlassen der schwefelsaueren Lösung schadet der Carminsäure nicht.

Alle anderen Konzentrationen der Schwefelsäure sind nicht so zweckdienlich, stärkere Konzentrationen behalten alles in Lösung, geringere fällen bedeutend weniger Carminsäure aus.

Ferner ist nicht nur die Konzentration der Schwefelsäure, sondern auch das Gesamtvolumen der schwefelsaueren Lösung von Einflufs auf die Quantität der ausgefällten Carminsäure. Hört man mit dem Eindampfen der wässerigen Carminsäurelösung früher auf, dampft man den ersten Auszug etwa bis 1,2 Liter ein und macht man dann durch Zusatz von 800 cm^3 H_2SO_4 die Lösung 40 volumprozentig schwefelsauer, so fällt bedeutend weniger Carminsäure aus.

Dampft man dagegen den ersten Auszug noch weiter ein als bis 600 cm^3, so wird die Lösung ölig, läfst sich sehr schwer filtrieren und nach Zusatz der entsprechenden Menge H_2SO_4 fällt die Carminsäure nicht kristallisiert, sondern als Öl aus. Schon in kleinen Quantitäten war es sehr schwierig dieses Öl zum Erstarren zu bringen, bei grofser Menge dürfte es unmöglich sein. Es ist deshalb nötig, dafs man sich ziemlich genau an die oben genannten Bedingungen hält.

Die durch die H_2SO_4 ausgefällte Carminsäure saugt man nun auf grofsen Nutschen durch eine zweifache Schicht von gehärtetem Filtrierpapier ab und befreit sie durch starkes Pressen möglichst von der anhaftenden H_2SO_4. Das Filtrat ist noch sehr stark rot gefärbt, man kann es aber fortwerfen, da keine Carminsäure mehr ausfällt.

Es ist nun leider nicht möglich, durch Auswaschen die letzten Reste der H_2SO_4 zu entfernen. In dem so erhaltenen Zustand ist die Carminsäure in jedem Solvens und in jeder Mischung mit löslich. Um die H_2SO_4 noch vollkommener zu entfernen — was für die weitere Behandlung notwendig ist — mufs man eine Handpresse zu Hilfe nehmen. Man schlage die auf der Nutsche stark abgepreſste Carminsäure in zwei Leinentücher ein und lege sie unter die Presse. Man sorgt dafür, dafs die Tücher nicht fest anliegen, damit sie beim Pressen nicht reifsen und der Inhalt herausgedrückt wird. Man läfst vielmehr einen Spielraum zwischen der Carminsäure und den Tüchern und zieht die Presse langsam aber immer fester an. Beim erstmaligen Auspressen fliefst noch eine beträchtliche Menge H_2SO_4 aus. Man wechselt die Tücher, trocknet die Presse und drückt den Carminsäurekuchen noch einmal fest aus. Gewöhnlich genügt zweimaliges Auspressen. Die Tücher werden dann nur noch schwach angefeuchtet. Die weitere Behandlung der so möglichst vollständig von H_2SO_4 befreiten Carminsäure gestaltet sich folgendermafsen.

Man zerbröckelt den Carminsäurekuchen, füllt ihn in einen Kolben und übergiefst ihn im Kolben mit etwas absolutem Alkohol. Man darf nicht zu viel absoluten Alkohol nehmen, man nehme nur so viel, dafs die Brocken noch deutlich aus dem Alkohol herausragen. Alsdann kocht man das ganze ca. eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflufskühler. Zunächst zerfallen dabei die Brocken und gehen in Lösung, bald aber scheidet sich aus der Lösung bei weiterem Kochen ein kristallinischer Niederschlag ab. Da Lösung und Ausscheidung der Carminsäure oft nebeneinander hergehen — besonders wenn man mit gröfseren Quantitäten arbeitet — filtriert man besser nicht, zumal da die Ausscheidung der Carminsäure aus der

Lösung manchmal plötzlich erfolgen kann. Nach ca. einstündigem Kochen läfst man erkalten, wobei der ganze Kolbeninhalt erstarrt und filtriert durch ein einfaches gehärtetes Filter. Darauf spült man den Niederschlag mit Sprit aus dem Kolben heraus und wäscht auch den Niederschlag auf dem Filter solange mit Sprit aus, bis die Mutterlauge verdrängt ist. Dieses nimmt einige Zeit in Anspruch, man verwendet zweckmäfsig ein gehärtetes Filter, damit man den Niederschlag umschaufeln kann. Wenn der Niederschlag ausgewaschen ist, verdrängt man den Sprit durch Äther und trocknet im Exsikkator. Man erhält auf diese Art einen orangegefärbten Körper und zwar aus einem Kilo Cochenille 50—60 Gramm. Die so erhaltene Carminsäure ist von der durch H_2SO_4 gefällten in bezug auf ihre Löslichkeitsverhältnisse ganz verschieden. In Alkohol, Sprit usw. ist diese Carminsäure sehr schwer löslich, am meisten wird sie noch von Wasser gelöst. Zum Umkristallisieren erhitzt man sie deshalb mit einer Mischung von 4 Vol. Sprit + 6 Vol. Wasser auf dem Wasserbade bis zur Lösung. Diese Lösung filtriert man noch einmal, indem man sie durch ein einfach gelegtes, gewöhnliches Filter durchsaugt. Zum Filtrat gieſst man noch absoluten Alkohol, um die Kristallisation zu beschleunigen. Nach 1—2 Tagen ist die Carminsäure auskristallisiert. Man filtriert sie ab, wäscht mit Sprit und dann mit Äther nach. Jetzt beträgt die Ausbeute ca. 35—40 Gramm aus 1 Kilo Cochenille. Es zeigte sich aber, dafs die nach dem alten Verfahren aus Eisessig umkristallisierte Carminsäure für die Darstellung des nachher zu beschreibenden neuen Spaltungsstückes besser geeignet war. Für andere Zwecke, z. B. zur Darstellung des Coccinins, läfst sich aber auch die neu dargestellte Säure sehr gut verwenden.

Über die Darstellung eines neuen Spaltungsstückes aus der Carminsäure.

Im folgenden soll über die Darstellung eines neuen Spaltungsstückes, welches vorläufig als Oxydationssäure bezeichnet wird, berichtet werden. Es wird durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd aus einer alkalischen Carminsäurelösung erhalten. Die Oxydation verlangt 3—4 Mol. Wasserstoffsuperoxyd pro 1 Mol. Carminsäure. Die Ausführung gestaltet sich folgendermafsen: 5 g reine Carminsäure werden im Erlenmeyer-Kolben mit etwas Wasser befeuchtet und darauf in 40 cm^3 20proz. Natronlauge gelöst. Darauf tropft man

aus einer Tropfflasche 3—4 Tropfen Kobaltsulfatlösung als Katalysator zu. (1 g Kobaltsulfat in 10 g Wasser gelöst.) Als Oxydationsflüssigkeit gießt man nun 4 cm^3 Merckscheſ konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd hinzu und schüttelt kräftig. Der Oxydationsvorgang scheint in zwei Phasen vor sich zu gehen. Die alkalische Carminsäurelösung wird feuerrot, indem der blaue Stich, der den alkalischen Carminsäurelösungen anhaftet, verschwindet, bei weiterem kräftigem Schütteln nimmt die rote Farbe rasch ab und wird schließlich braungelb. Die Oxydation ist alsdann beendet. Dieser zweite Teil der Oxydation — der Übergang von feuerrot zu braungelb — geht bedeutend langsamer vor sich, es ist manchmal nötig 1—2 Minuten zu schütteln, eventuell setzt man noch ein paar Tropfen Kobaltsalzlösung zu. Die Oxydation gelingt unter den soeben beschriebenen Bedingungen aber immer. Während der Oxydation tritt ziemlich starke Erwärmung auf, begleitet von Sauerstoffaufbrausen des Wasserstoffsuperoxyds. Es ist aber nicht nötig zu kühlen.

Die braungelbe Lösung erhitzt man nun ca. eine Viertelstunde auf dem Wasserbade. Die Lösung dunkelt stark nach und ist schließlich blutrot. Dieses ist die alkalische Farbe der neuen Oxydationssäure. Durch Zusatz von 6 cm^3 Eisessig macht man essigsauer, worauf nach kurzer Zeit die Kristallisation der Oxydationssäure beginnt. Um möglichst viel zu erhalten, läßt man die essigsaure Lösung über Nacht im Eisschrank stehen und filtriert darauf ab. Da der Körper in Wasser schwer löslich ist, wäscht man einige Male mit Wasser. Man erhält die Oxydationssäure in Form des Natriumsalzes. Unter dem Mikroskop sieht man schöne Stäbchen. Als Alkali kann nur Natronlauge verwendet werden, mit Kalilauge kristallisiert beim nachherigen Ansäuern nichts aus.

Wenn man nach dem soeben Gesagten über den Vorgang der Oxydation nachdenkt, muß man zu dem Resultat kommen, daß die Oxydationssäure nicht direkt durch das Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Durch die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf die Carminsäure entsteht nur ein Körper, der sich in Alkali braungelb löst, die Oxydationssäure entsteht aus diesem erst sekundär durch Einwirkung der Natronlauge bei Wasserbadtemperatur. Es gelang auf keine Weise die Zwischenprodukte der Oxydation zu fassen. Die Ausbeute beträgt ca. 15—20%. Man kann bis zu 20 g Carminsäure in einer Portion oxydieren. Es wurde zur Oxydation auch eine Carminsäure verwendet, die zu 5% mit $BaCO_3$ verunreinigt war. Diese bietet keine weiteren Schwierigkeiten. Man oxydiert in

der angegebenen Weise und setzt nach beendetem Erhitzen auf dem Wasserbade die Hälfte der angegebenen Menge Eisessig hinzu, also bei 5 g Carminsäure 3 cm^3 Eisessig.

Die Lösung ist dann noch schwach alkalisch und läfst sich gut filtrieren. Nach dem Filtrieren setzt man die übrige Menge Eisessig hinzu.

Reinigung der Oxydationssäure.

Die nach den oben beschriebenen Bedingungen erhaltene Oxydationssäure besitzt schon einen grofsen Reinheitsgrad, um sie zur Analyse vorzubereiten braucht man sie nur noch einmal in Natronlauge zu lösen und mit Eisessig zu fällen. 1 g Oxydationssäure werden mit 40 cm^3 Wasser übergossen und dann solange Natronlauge zutropfen gelassen bis sie sich eben gelöst hat. Diese Lösung wird filtriert und mit Eisessig (1—2 cm^3) essigsauer gemacht. Nach einiger Zeit beginnt die Kristallisation. Wenn diese beendet ist saugt man ab und wäscht gut mit kaltem Wasser nach. Die Farbe der reinen Oxydationssäure ist hellgelb. Die Oxydationssäure bzw. deren Na-Salz ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, auch aus heifsem Wasser kann sie nicht umkristallisiert werden. Die Farbe in Natronlauge ist blutrot.

Analyse der Oxydationssäure.

Da — wie schon gesagt — die Oxydationssäure nicht bei höherer Temperatur im Vakuum getrocknet werden kann, mufs das lufttrockene Produkt verbrannt werden. Dieses bietet keine Schwierigkeiten, da die Substanz nicht verwittert und schon nach kurzer Zeit konstant ist. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2042 g Oxydationssäure gaben 0,3196 g CO_2, 0,0585 g H_2O.
0,1899 g Substanz gab 0,0521 g Na_2SO_4.
II. 0,2190 g Substanz gaben 0,3428 g CO_2, 0,0680 g H_2O.
0,1991 g Substanz gab 0,0550 g Na_2SO_4.

Berechnet man hieraus die empirische Formel der Substanz, so kommt man zu folgendem Ergebnis: $C_{18}Na_2H_{16}O_{14}$.

Eine Substanz von dieser Formel würde verlangen:

43,01 % C	3,21 % H	44,60 % O	9,18 % Na.

Gefunden wurde:

I 42,77 % C	3,47 % H	44,79 % O	8,95 % Na.
II 42,78 % C	3,22 % H	45,11 % O	8,89 % Na.

Kristallwasserbestimmung.

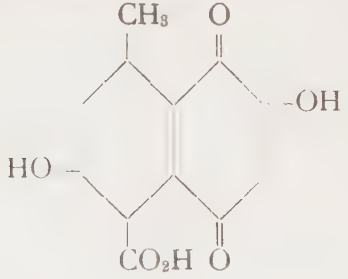
Zur Bestimmung des Kristallwassers wurden ca. 0,2 g Substanz in einem weiten Schälchen ausgebreitet, um eine möglichst dünne Schicht zu erhalten. Dieses Schälchen wurde in einen kleinen Phosphorpentoxyd-Exsikkator gestellt und mittels des Hochvakuums der Quecksilberpumpe auf ca. 1 mm leer gepumpt. Während des Arbeitstages blieb der Exsikkator mit der Pumpe verbunden. Nach einer Woche war Gewichtskonstanz eingetreten. Es zeigte sich, dafs die Substanz drei Moleküle Wasser verloren hatte.

0,2044 g Substanz (lufttrocken) verloren 0,0212 g H_2O, das ist 10,37%.

Wenn $C_{18}Na_2H_{16}O_{14}$ 3 H_2O verlieren, so ist dieses 10,76%.

Hydrolyse der Oxydationssäure.

Durch Erwärmen mit einer geringen Menge verdünnter Schwefelsäure wird die Oxydationssäure hydrolytisch gespalten. Zu dem Zwecke übergiefst man die aus 20 g Carminsäure erhaltene Menge, also 3,5–4 g der Oxydationssäure mit 20 cm^3 Wasser und fügt 2 cm^3 verdünnte Schwefelsäure hinzu. Das Ganze erwärmt man auf dem Wasserbade. Plötzlich tritt eine starke Gasentwicklung auf, während die Oxydationssäure in Lösung geht. Nebenbei verharzt ein geringer Teil. Man filtriert durch ein kleines Faltenfilter und läfst die dunkel braunrote Lösung ruhig stehen oder man stellt sie in den Exsikkator. Nach einem Tage ist die Substanz, die den Namen Spaltungssäure erhalten soll, auskristallisiert. Sie wird abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Man kann die Spaltungssäure auch durch öfteres Ausziehen mit Essigester der Lösung entziehen. Der abgedampfte Rückstand wird dann aus wenig Wasser umkristallisiert, wobei man von ungelöst bleibenden Teilen abfiltriert. In beiden Fällen wird die Spaltungssäure für die Analyse noch einmal aus möglichst wenig Wasser umkristallisiert. Sie besitzt die Konstitution:



$C_{12}H_8O_6$

Verlangt werden:	58,05% C	3,25% H.
Gefunden:	I 58,07% C	3,45% H.
	II 58,35% C	3,18% H.

I 0,2152 g Substanz gaben 0,4582 g CO_2, 0,0664 g H_2O.
II 0,1938 g Substanz gaben 0,4146 g CO_2, 0,0552 g H_2O.

Die Säure wurde bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

Die Farbe der Spaltungssäure ist gelbbraun, unter dem Mikroskop zeigen sich grofse Kristallsplitter. Die Substanz ist in Alkohol, Aceton, Essigäther leicht löslich mit braunroter Farbe, unlöslich in Benzol, Gasolin usw. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, in heifsem beträchtlich mit gelber bis gelbbrauner Farbe, je nach Konzentration. Die wässerige Lösung reagiert sauer, die Farbe in Alkali ist rot.

Darstellung von α-Bromcarmin aus der Oxydationssäure und aus der Spaltungssäure.

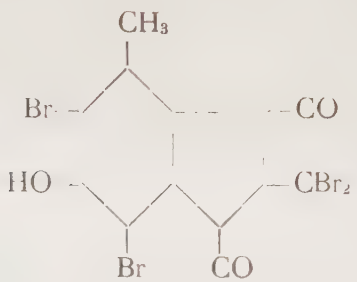
Aus diesen beiden Körpern kann man leicht α-Bromcarmin darstellen. Zu dem Zwecke übergiefst man 1 g beider Substanzen mit je 20 cm^3 Alkohol (96%). Das Na-Salz der Oxydationssäure bleibt darin ungelöst, während die Spaltungssäure leicht in Lösung geht. Darauf fügt man Überschufs von Brom hinzu. Unter Gasentwicklung geht nun das Natriumsalz der Oxydationssäure in Lösung, die Reaktion verläuft bei der Spaltungssäure in gleicher Weise. Beide Lösungen werden ca. eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt, wonach man soviel Wasser zuführt, bis eine deutliche Trübung entsteht. Beim Abkühlen kristallisiert dann das α-Bromcarmin in langen Nadeln oder schönen Prismen aus. Es ist schwer, das α-Bromcarmin ganz schneeweifs zu erhalten, eine geringe gräuliche Färbung übt aber auf die Analysenresultate keinen Einfluls aus. Ferner mufs beachtet werden, dafs genügend Brom zugesetzt werden mufs, Überschufs an Brom schadet nichts. Um das α-Bromcarmin rein weifs zu erhalten, kristallisiert man es am besten aus Eisessig um. Die Methode ist ziemlich verlustreich, gibt aber ganz weifse Kristalle. Auch aus Sprit läfst sich α-Bromcarmin umkristallisieren.

Über die Identität dieses sowohl aus der Oxydationssäure, als auch aus der Spaltungssäure erhaltenen Bromproduktes mit dem

von Will und Leymann aus der Carminsäure erhaltenen α-Bromcarmin kann kein Zweifel bestehen. Das oben beschriebene Bromprodukt besitzt die gleichen Eigenschaften, welche die Entdecker des α-Bromcarmins diesem zuschreiben.

Es schmilzt unter Zersetzung bei 247°—248°, durch Sodalösung wird es gespalten, wobei es den charakteristischen Bromoformgeruch entwickelt, auch die Lösungsverhältnisse stimmen mit den Angaben für das α-Bromcarmin überein. Ebenso betonen die Verfasser, dafs es schwierig ist, das α-Bromcarmin ganz weifs zu erhalten.

Nach Will und Leymann und den Untersuchungen von v. Miller und Rohde kommt dem α-Bromcarmin folgende Formel zu:



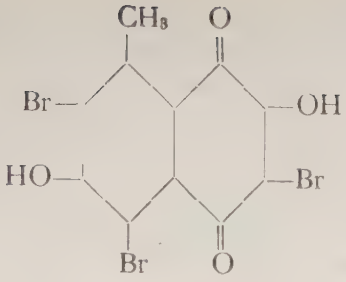
$C_{10}H_4Br_4O_3$.

Verlangt:	24,39% C	0,82% H	65,02% Br.
Gefunden:	24,52% C	0,76% H	64,89% Br.

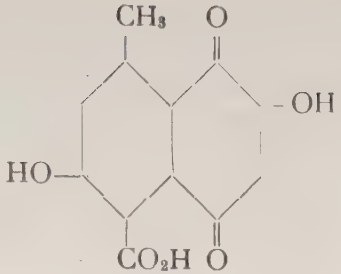
Die Substanz wurde vor der Analyse im Hochvakuum der Quecksilberpumpe bei 100° getrocknet.

Versuche zur Darstellung von β-Bromcarmin aus der Oxydationssäure und der Spaltungssäure.

Im Anschlufs an die Darstellung von α-Bromcarmin durch Einwirkung von Brom auf die Oxydationssäure und die Spaltungssäure wurde weiter versucht, zunächst das β-Bromcarmin aus diesen Körpern darzustellen. Diese Versuche waren um so mehr berechtigt, als in der Spaltungssäure die direkte bromfreie Muttersubstanz des β-Bromcarmins vorliegt:

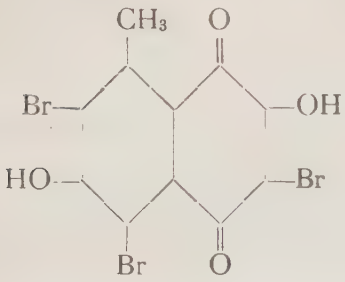


β-Bromcarmin

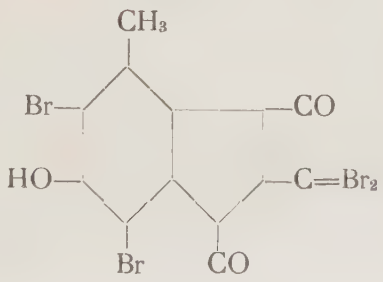


Spaltungssäure

Bei der Bromierung wird die Carboxylgruppe durch Brom ersetzt. Trotz vieler Versuche konnte die Absicht aber nicht ausgeführt werden. Durch Einwirkung von Brom auf Carminsäure entstehen α- und β-Bromcarmin nebeneinander:



β-Bromcarmin



α-Bromcarmin

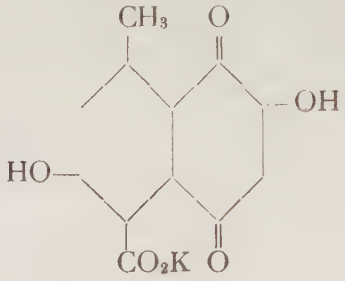
In diesem Falle entsteht aber ausschliefslich α-Bromcarmin, fügt man zu wenig Brom hinzu, so erhält man das unveränderte Ausgangsmaterial.

Darstellung von Derivaten der Spaltungssäure.

Darstellung des Monokaliumsalzes der Spaltungssäure.

Die Darstellung dieses Salzes ist einfach. Es kommt nur darauf an, dafs möglichst konzentriert gearbeitet wird. In einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen werden 0,5 g Spaltungssäure mit 5 cm³ Wasser angeschlemmt. Man tropft dann wässerige Kalilauge zu bis zur Lösung, filtriert durch ein kleines Filterchen, wäscht nach und macht durch Zusatz von etwas Eisessig essigsauer. Nach längerem Stehen kristallisiert das Mono-Kaliumsalz in Form von gelben schönen Kri-

stallen aus. Wenn man von chemisch reiner Spaltungssäure ausgeht, ist das Produkt analysenrein. Seiner Darstellung gemäfs kann dem Körper nur folgende Konstitution erteilt werden:



$C_{13}H_7KO_6$.

Hiemit stimmen die Analysenresultate überein.

Theorie: 13,68% K.

Gefunden: 13,51% K.

0,1942 g Substanz gaben 0,5842 g K_2SO_4.

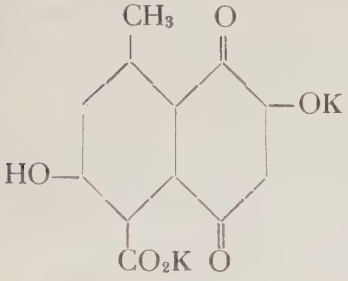
Die Substanz wurde bei 100° im Hochvakuum der Quecksilberpumpe getrocknet.

Das K-Salz hat hellgelbe Farbe, die alkalische Lösung ist rot, es ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, in Wasser ist es ziemlich löslich mit gelber bis brauner Farbe.

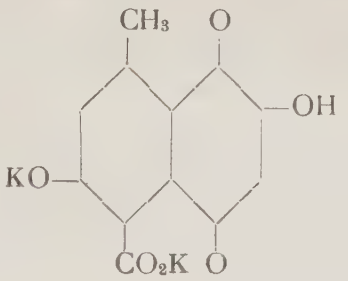
Darstellung des Dikaliumsalzes der Spaltungssäure.

Dieses Salz wird auf folgende Art und Weise erhalten. Man löst etwas Spaltungssäure (0,5 g) in wenig Sprit (10 cm^3). Alsdann gieſst man genügend viel einer wässerigen, sehr konzentrierten Kaliumacetatlösung hinzu. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Sprit gewaschen. Um sicher zu sein, daſs man nur Di-Kaliumsalz hat, füllt man den Niederschalg in ein Bechergläschen um und übergieſst ihn mit einer mäſsig konzentrierten wässerigen Kaliumacetatlösung. Aus noch etwa vorhandenem Mono-Kaliumsalz bildet sich jetzt das Di-Kaliumsalz, das sich in Wasser leicht löst. Es löst sich schlieſslich alles zu einer tiefen rotbraunen Lösung. Wenn die Lösung nicht bald erfolgt, beruht dieses darauf, daſs die Kaliumacetatlösung zu konzentriert war und deshalb aussalzend wirkt. Man fügt dann wieder etwas Wasser zu. Wenn alles gelöst ist, erwärmt man etwas auf dem Wasserbade und fügt heiſsen Sprit hinzu. Da das Dikaliumsalz ganz unlöslich in Alkohol ist, wird es durch Alkoholzusatz zur wässerigen Lösung ausgefällt. Man erhält es in guten Kristallen. Im

Gegensatz zum Monokaliumsalz ist es dunkler (orangerot) gefärbt. Es empfiehlt sich, das abfiltrierte Salz (das Gemisch) mit wenig Kaliumacetatlösung und wenig Wasser in Lösung zu bringen, da es wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser sonst nur durch sehr viel Alkohol ausgefällt werden kann. Für dieses Di-Kaliumsalz stehen zwei Konstitutionsformeln offen, von denen aber Formel I die größere Wahrscheinlichkeit besitzt, denn jedenfalls ist das OH im Chinonkern stärker sauer, das K-Salz dürfte also der ersten Formel entsprechen.



I.



II.

$C_{12}H_6K_2O_6$.

Das Salz wurde zur Analyse noch einmal in derselben Weise gereinigt. Es wurde in wenig Wasser gelöst und aus der erwärmten Lösung durch Zusatz von warmem Alkohol zum Auskristallisieren gebracht. Darauf wurde es abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Getrocknet wurde das Salz bei 100° im Hochvakuum der Quecksilberpumpe.

Verlangt:	44,4 % C	1,86 % H	24,14 % K.
Gefunden:	I	44,54 % C	2,17 % H	23,96 % K.
	II	44,18 % C	2,15 % H	23,82 % K.

I 0,2001 g Substanz gaben 0,3268 g CO_2, 0,0382 g H_2O.
0,2056 g Substanz gab 0,1097 g K_2SO_4.
II 0,1842 g Substanz gaben 0,2984 g CO_2, 0,0354 g H_2O.
0,1671 g Substanz gab 0,0886 g K_2SO_4.

Das Dikaliumsalz ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, in Wasser (schon in kaltem) ist es leicht löslich mit dunkelroter Farbe. Die alkalische Lösung ist dunkelrot.

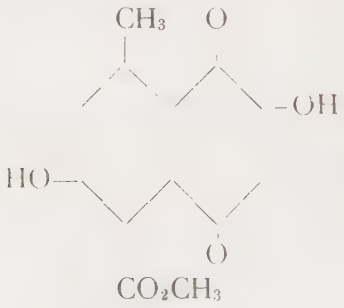
Darstellung des Methylesters der Spaltungssäure.

Es bestand zunächst die Absicht, durch Darstellung einer Acetylverbindung die Existenz zweier Hydroxylgruppen im Molekül der

Spaltungssäure nachzuweisen. Da nach den üblichen Methoden der Acetylierung aber keine kristallisierende Verbindung erhalten werden konnte, wurde versucht, das Ziel durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Spaltungssäure zu erreichen. Es tritt aber nur eine Methylgruppe ein, und zwar entsteht der Ester.

Zur Darstellung dieses Körpers schlemmt man die Spaltungssäure mit wenig Wasser an und fügt tropfenweise Natronlauge hinzu, bis eben Lösung eingetreten ist. Dann fügt man Überschufs von Dimethylsulfat hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade. Nach einiger Zeit verschwindet die dunkelrote Alkalifarbe der Spaltungssäure, die Lösung wird hellgelb. Man filtriert nun durch ein Faltenfilter, so lange die Lösung noch heifs ist, und macht das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer. Beim Abkühlen kristallisiert der Ester in schönen Kristallen aus. In kaltem Wasser ist der Ester fast unlöslich, deshalb mufs nach beendeter Methylierung darauf geachtet werden, dafs heifs filtriert wird. Man filtriert kleine Portionen, indem man den Rest der Lösung immer wieder auf dem Wasserbade erwärmt.

Wenn auch durch die Darstellung dieser Verbindung über die Konstitution der Spaltungssäure nichts Neues ausgesagt wird, da durch das Dimethylsulfat unter den gegebenen Umständen nur Veresterung eintritt, so liegt doch die Bedeutung dieses Körpers darin, dafs er sich leicht acetylieren läfst, wodurch die Existenz zweier Hydroxylgruppen bewiesen wird. In Wasser aufgeschlemmt, oder in heifsem Wasser gelöst, tritt durch Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge blutrote Farbe auf. Der Körper ist in Alkohol, Aceton usw. leicht löslich, in kaltem Wasser schwer, in warmem sehr leicht, mit gelber Farbe. Die Farbe der Substanz ist hellgelb. Die Konstitution der Substanz ist also:



$C_{13}H_{10}O_6$.

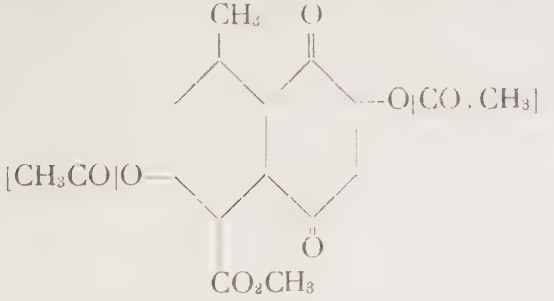
Theorie:	59,52% C	3,84% H.
Gefunden: I	59,23% C	3,81% H.
II	59,29% C	4,01% H.

I 0,1818 g Substanz gaben 0,3948 g CO_2, 0,0620 g H_2O.
II 0,1828 g Substanz gaben 0,3974 g CO_2, 0,0654 g H_2O.

Da sich die Substanz bei 100° zersetzt, wurde der Körper bei der Siedetemperatur des Chloroforms im Hochvakuum der Quecksilberpumpe getrocknet.

Darstellung des Acetylderivates des Methylesters der Spaltungssäure.

0,5 g nach den oben gegebenen Vorschriften dargestellter reiner Spaltungssäuremethylester werden mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat auf freier Flamme gekocht bis Lösung eingetreten ist. Die Lösung wird abgekühlt und mit wenig Wasser zur Zerstörung des Essigsäureanhydrides versetzt. Am besten wird dieses durch die Schüttelmaschine befördert. Wenn das Essigsäureanhydrid zerstört ist, fügt man Wasser hinzu, worauf die Acetylverbindung ausfällt, denn diese ist in Wasser sehr schwer löslich. Sie wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung für die Analyse löst man die Acetylverbindung unter Erwärmen in wenig Eisessig, filtriert und fällt aus dem Filtrat durch Wasser das Produkt wieder aus. Es ist fast weifs und sehr schön kristallisiert. Seine Konstitution ist:



$C_{17}H_{14}O_8$.

Theorie:	58,94% C	4,07% H.
Gefunden:	58,83% C	4,11% H.

0,1719 g Substanz gaben 0,3708 g CO_2, 0,0634 g H_2O.

Die Substanz wurde bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

Versuch zur Isolierung des unbekannten Restes.

Eine Quantität der Oxydationssäure (als Na-Salz) wurde in wenig Wasser aufgeschlemmt, mit wenig Säure hydrolysiert und filtriert. Das Filtrat wurde im Exsikkator sehr weit eingedunstet, bis das Ganze einen Kristallbrei darstellte. Alsdann wurde die Spaltungssäure abfiltriert und das geringe Filtrat im Exsikkator zur Trockne gebracht. Hierbei hinterblieb eine ölige Substanz, die von einigen Kriställchen der Oxydationssäure durchsetzt war. Ihre Menge war, wie nicht anders zu erwarten, sehr gering. Die weitere Untersuchung der Substanz, und somit der Oxydationssäure, wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

Resultate der vorliegenden Arbeit.

Zunächst wurde durch Darstellung neuer Carminazarinabkömmlinge die von Dimroth aufgestellte Konstitutionsformel desselben weiter bestätigt.

Ferner wurde eine neue, gegenüber der alten sehr verkürzte Darstellung der Carminsäure gefunden, wodurch manche Abbauprodukte der Carminsäure bedeutend leichter erhalten werden können.

Schliefslich gelang es, ein neues Spaltungsstück aus der Carminsäure zu erhalten (durch Oxydation mit H_2O_2 in alkalischer Lösung). Dieses Spaltungsstück wurde zerlegt in ein Naphtalinderivat und einen Rest, der noch nicht aufgeklärt ist. Somit kann die Carminsäure kein Indonderivat sein, sondern enthält den Naphtalinring.

Lebenslauf.

Ich, Pierre Guillaume Weuringh, Sohn des Oberst Pierre Guillaume Weuringh, evangelischer Konfession, wurde geboren am 13. September 1886 zu Fort de Kock, Sumatra, Niederländisch Ost-Indien.

Ich besuchte verschiedene Schulen im Königreich der Niederlande, darauf die Realschule zu Hamburg-Horn (Einjähriges: Ostern 1903), ferner die Oberrealschule zu Marburg a. Lahn (Reifezeugnis: Ostern 1906).

Hierauf besuchte ich die Universität Straſsburg, wo ich während des S. S. 1906 Geologie studierte. Seitdem studierte ich an der Universität München Chemie, Physik und Mineralogie.